

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-54154

(43)公開日 平成11年(1999) 2月26日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40
4/02
4/58

H 0 1 M 10/40
4/02
4/58

Z
C

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平9-205664

(22)出願日 平成 9 年(1997) 7 月31日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 尾崎 義幸

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 村岡 憲樹

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 小林 茂雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 滝本 智之 (外 1 名)

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】 非水電解液二次電池を充電状態で高温に放置した際に、電解液の分解によるガス発生によって電池内圧が上昇する。それにより安全機構が作動して外部からの電流を遮断し電池としての機能を失うことになる。本発明では上記の高温放置による発生ガスによる電池内圧の上昇がない二次電池を提供することを課題とする。

【解決手段】 リチウム含有遷移金属酸化物を主体とする正極を備えた非水電解液二次電池において、電池系内に S r O , C a O , B a O , M g O から選ばれた酸化物を粉末あるいは成型体など固体の状態で電極および電解液と直接接触しないように配置し、電池内に発生した炭酸ガスと上記酸化物を反応させて炭酸塩を生成することにより電池内圧の上昇を防ぎ課題を解決する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウム含有遷移金属酸化物を主体とする正極と、リチウムを活性物質とする負極と、非水電解液とを備えた非水電解液二次電池において、電池系内に発生する炭酸ガスと反応して炭酸塩を生成し得る SrO 、 CaO 、 BaO 、 MgO の群から選ばれた少なくとも一つの酸化物を粉末あるいは成型体など固体の状態で電極および電解液とは直接接触しないように配置したことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 2】 酸化物の添加量は、正極活性物質 1 グラム当たり 0.04 ミリモル～ 0.20 ミリモルとした請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 3】 酸化物を SrO とした請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 4】 リチウム含有遷移金属酸化物が $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ （但し $\text{M}=\text{Co}$ または Al または Mn または B のいずれかとし、 $0 \leq x \leq 0.3$ とする）とした請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は非水電解液二次電池の高温保存特性の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源を担う小型、軽量で高エネルギー密度を有する電池への要望が高まっている。このような観点から非水系二次電池、とりわけリチウムイオン二次電池は高電圧、高エネルギー密度を有する電池として、ノートパソコン、携帯電話、AV 機器などを中心にそれまで主流を占めていたアルカリ水溶液系のニカド電池あるいはニッケル水素電池に置き換わる存在に至り、今後も大きな成長が期待されている。

【0003】 現在、実用化されているリチウムイオン二次電池は正極活性物質に LiCoO_2 などのリチウム含有遷移金属酸化物を、負極にはリチウムを吸蔵したり放出し得る炭素材料を用いた電池系が市販されている。このような電池系においては、充電時に正極からリチウムイオンがデインターカレートし、負極である炭素中にインターカレートすることで充電反応が完了する。放電は充電反応と逆の反応が進行し、炭素負極からデインターカレートしたリチウムイオンが正極活性物質に戻ることで放電反応が完了する。正極活性物質が $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ （但し $0 \leq x \leq 1.0$ とする）の場合、充電時にデインターカレートし得るリチウムの反応電子数は $x=0.5$ 電子程度であり、正極比容量に換算すると、約 130 mAh/g になる。しかしながら、 LiCoO_2 はフル充電状態では $4.3 \text{ V vs. Li/Li}^+$ 程度と高電位にあり、且つ $x=0.5$ のリチウムがデインターカレートされていることから、その結晶構造は非常に不安定な

状態にある。このような充電状態の電池を例えば $45^\circ\text{C} \sim 85^\circ\text{C}$ 程度の高温に放置した場合、正極活性物質の特性劣化が起こるのみならず、反応活性であることから電解液中の有機溶媒を分解しガス発生を伴うことが知られている。

【0004】 一般にリチウムイオン二次電池では過充電時の安全性確保のために、電池内圧が一定の値を越えた場合、封口板内に設けられた安全機構が作動し外部からの電流を遮断するといった安全構造を用いる場合が多い。しかしながら、上述のような電池を高温に放置し、ガスが多量に発生した場合、安全機構が作動し電池としての機能を失う可能性がある。そこで電池の高温放置における信頼性と過充電時の安全性確保を両立させるために、封口板内に設けられた一定の範囲の内圧で作動する安全機構を厳密に制御することが要求される。一方で高温放置におけるガス発生量を最小限に抑制する試みがなされており、正極材料の物性を制御し、反応性を低下させることや耐電圧特性の良好な電解液を用いることが提案されてきた。

【0005】 最近になって、リチウムイオン二次電池の更なる高容量化に向けて LiCoO_2 に代わる正極活性物質として LiNiO_2 や Ni 元素の一部を他元素、例えば Co または Al または Mn または B などで置換した固溶体が提案され（例えば特開平 6-60887 号公報参照）その開発が進んでいる。 LiNiO_2 は充電時にデインターカレートし得るリチウム量が大きく $180 \text{ mAh/g} \sim 200 \text{ mAh/g}$ の比容量が得られることからその期待が大きい。充電状態においては LiCoO_2 よりも更に結晶構造が不安定で且つ反応活性であるために高温放置時のガス発生を抑制することが更に必要とされる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 前述のように、リチウム含有遷移金属酸化物を正極活性物質に用いた非水電解液二次電池を充電状態で高温放置した場合、電解液の分解に伴うガス発生によって電池内圧が上昇し、安全機構の作動によって電流を遮断してしまうという不具合が起こる可能性があり、これを回避するために正極活性物質の材料物性を制御し、粉体および電極の比表面積を低減させる試みやガス発生量の少ない電解液を選択する試みがされた。しかしながらこのような対策を施すと、多くの場合が電池容量の低下、高率充放電特性の低下などをもたらす。満足のいく電池特性を引き出すことが困難となる。

【0007】 そこで、本発明は上記のような問題点を解決して、電池容量や高率充放電特性などの電池特性を損なうことなく、電池を高温放置した場合の電池内圧を低く抑制する非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記の課題を解決するた

めに本発明は、リチウム含有遷移金属酸化物を主体とする正極と、リチウムを活物質とする負極と、非水電解液とを備えた非水電解液二次電池において、電池系内に発生するガスと反応して炭酸塩を生成し得る SrO 、 CaO 、 BaO 、 MgO の群から選ばれた少なくとも一つの酸化物を粉末あるいは成型体など固体の状態で電極および電解液とは直接接しないように配置した非水電解液二次電池としたものである。

【0009】この発明によれば、充電状態の電池が高温に放置された場合、電解液の分解により発生したガスと添加した酸化物が反応してガスを少なくすることによって電池内圧の上昇を抑制することが可能となるものである。

【0010】電池特性の低下を引き起こすことなく高温放置時のガス発生による電池内圧の上昇を防ぐためには、発生したガスを封口板内の安全機構が作動する前に吸収することにより電池内圧の上昇を防止することが有効である。

【0011】そこで、まず発生するガスの組成分析を行った結果、ガスの成分のほとんどが炭酸ガスであることを解明した。また、発生源としては正極に起因するガス量が支配的であることを解明した。更にガス発生量としては例えば電池を 85°C に放置した場合、時間に比例してガス量は増え数時間から約 10 時間程度でガス発生量はほぼ一定となりそれ以上は発生しないことがわかった。そこで本発明では炭酸ガスとゆるやかに反応を起こし、電池性能に悪影響を与えない材料を電池および電解液とは直接接しないように電池系内に設置することとしたものである。

【0012】その結果、炭酸塩を生成する酸化物として SrO 、 CaO 、 BaO 、 MgO の群の中の少なくとも一つの酸化物を添加することで本発明の効果が得られることを見出したものである。

【0013】特開平 7-153496 号公報には、正極中に活物質と BaO 、 MgO 、 CaO から選ばれた少なくとも 1 種類以上の酸化物を添加、混合することで電池のサイクル特性を改善することが開示されているが、本発明は SrO 、 BaO 、 MgO 、 CaO から選ばれた少なくとも一つの酸化物を正極中に添加、混合するのではなく、粉末あるいは成型体など固体の状態で電極および電解液とは直接接しないように配置するものであり、両者の課題が全く異なり、従って酸化物の配置形態も異なるものである。

【0014】これら酸化物は炭酸ガスとゆるやかに反応し炭酸塩を生成し電池系内で安定に存在することから、電池性能の低下を引き起こすことはない。なお、先に述べた過充電時の安全性確保に関しては、過充電時には電解液の分解によるガス発生に優先して正極活物質そのものの分解による酸素発生が起こり、その反応速度は高温放置時のガス発生速度に比べ圧倒的に速い。従って、電

池内圧は上昇し安全機構が作動することになるから、過充電に対する安全性は確保される。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明は各請求項に記載した形態で実施できるものであり、請求項 1 に記載のように、リチウム含有遷移金属酸化物を主体とする正極と、リチウムを活物質とする負極と、非水電解液とを備えた非水電解液二次電池において、電池系内に発生する炭酸ガスと反応して炭酸塩を生成し得る SrO 、 CaO 、 BaO 、 MgO の群から選ばれた少なくとも一つの酸化物を粉末あるいは成型体など固体の状態で電極および電解液とは直接接しないように配置することにより、これらの酸化物が正極、負極、電解液とは別に電池系内に存在した場合、電池を高温放置した際に発生する炭酸ガスと反応する。 SrO を例にとった場合、炭酸ガスと反応し、 SrCO_3 を生成する。生成した SrCO_3 は比較的不活性であり電池系内で安定に存在しその後の電池特性に悪影響を与えることはない。

【0016】これら酸化物は、通常は封口板の底部に配置することが最も容易である。配置方法としては一例を挙げると、酸化物を粉末あるいはペレット状に成型するなど固体の形態で封口板内の底部に配置したり、酸化物粉末を結着剤および溶剤と共に混合し金属箔上に塗布し乾燥して封口板の底部に溶着する方法などがある。もちろん配置方法としてはこれらに限られるものではなく、電極および電解液と直接接しなければいずれの方法を用いてもよい。

【0017】また、請求項 2 に記載のように、添加する酸化物の量を正極活物質 1 グラム当たり 0.04 ミリモル～ 0.20 ミリモルとするとよい。

【0018】すなわち、電池の高温放置時に発生する炭酸ガスの量は充填されている正極活物質の量に依存するので、添加する酸化物の量は正極活物質 1 グラム当たり 0.04 ミリモル～ 0.20 ミリモルであることが好ましい。より好ましくは 0.06 ミリモル～ 0.15 ミリモルである。 0.04 ミリモル未満では本発明の効果が十分に得られず、電池内圧を適切に抑制することができない。一方、 0.20 ミリモルを越えた場合、酸化物の占める体積が大きくなり、限られた空隙体積しか持たない電池系内に配置することが困難となり、ガス吸収反応よりも空隙体積が減少したことによる電池内圧上昇の速度の方が速くなり好ましくない。

【0019】また、請求項 3 に記載のように、添加する酸化物を SrO とするとよい。すなわち、 SrO が炭酸ガスの吸収能力が極めて大きく、且つ生成した SrCO_3 の反応性が低いことから本発明に用いる酸化物として最も好ましいからである。

【0020】また、請求項 4 に記載のように、リチウム含有遷移金属酸化物が $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (但し $\text{M}=\text{Co}$ または Al または Mn または B のいずれかとし、 $0 \leq$

$x \leq 0.3$ とする)であることにより高容量を得ることが可能である。充電状態の結晶構造が不安定で、高温放置時のガス発生量が多い LiNiO_2 およびその Ni 元素の一部を他元素として Co または Al または Mn または B のいずれかで置換した固溶体を正極活物質に用いた場合に、本発明の効果が得られるものである。

【0021】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳しく述べる。

【0022】（実施例1）図1に本実施例、従来例および比較例で用いた円筒形電池の断面切欠斜視図を示す。図1において、1は負極リード板2を取り付けた負極板、3は正極リード板4を取り付けた正極板である。負極板1と正極板3はセパレータ5を介して渦巻き状に捲回された極板群をその上下に絶縁板6を配置した状態で負極端子を兼ねる電池ケース7内に収納されている。電池ケース7の上縁は絶縁パッキング8を介して、案全弁を設けた正極端子を兼ねた封口板9で密封されている。封口板9の内部は電池内圧が 20°C で 10 kg/cm^2 を越えると正極端子と正極リード板4の導通がなくなり外部からの電流を遮断するように設計されている。以下、正極板と負極板の製造方法などについて詳しく説明する。

【0023】正極活物質には $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を用いた。まず、水酸化ニッケルと水酸化コバルトと水酸化リチウムとを $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Li}$ の原子比が $0.8:0.2:1.0$ になるように秤量し、ボールミルで充分に混合した。そしてこの混合物をアルミナ製のるつぽに入れ、酸素中において 750°C で10時間の熱処理を行った。そして自然冷却後、粉碎、分級を行い平均粒径約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の正極活物質粉末とした。この活物質100重量部に人造黒鉛粉末6重量部を加え、この混合物に N -メチルピロリドン（以下、 NMP という）の溶媒に結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（以下、 PVDF という）を溶解した溶液を混練してペースト状にした。なお、加えた PVDF の量は活物質100重量部に対して4重量部となるように調製した。次いでこのペーストをアルミニウム箔の両面に塗工し、乾燥後、圧延して厚み 0.14 mm 、幅 37 mm 、長さ 380 mm の正極板とした。なお、正極板の作製に当たっては混練以降一連の工程は乾燥空気中で行った。

【0024】負極には平均粒径 $6.0\text{ }\mu\text{m}$ のメソフェーズ小球体を 2800°C で熱処理し黒鉛化したものを用いた。この黒鉛化メソフェーズ100重量部に結着剤としてのスチレン/ブタジエンゴム3重量部を混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液を加えて混練し、ペースト状にした。そしてこのペーストを銅箔の両面に塗工し、乾燥後、圧延して厚み 0.20 mm 、幅 39 mm 、長さ 420 mm の負極板とした。

【0025】そして正極板、負極板にそれぞれリード板

を取り付け、厚み 0.025 mm 、幅 45 mm 、長さ 1000 mm のセパレータを介して渦巻き状に捲回し、直径 17.0 mm 、高さ 50 mm の電池ケースに収納した。

【0026】続いて添加する酸化物であるが、平均粒径約 $8\text{ }\mu\text{m}$ の SrO を正極板の作製と同様の方法で NMP の溶媒に結着剤としての PVDF を溶解した溶液を混練してペースト状にした。このペーストをアルミニウム箔の片面に塗工し、乾燥、圧延した後、直径 8 mm の円形に打ち抜き封口板の底部にアルミニウム箔面を溶着した。酸化物層の厚みはアルミニウム箔の厚みを含めて 0.08 mm とした。また、 SrO の充填量は正極活物質である $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 1グラムに対して 0.1 ミリモルとした。

【0027】電解液にはエチレンカーボネート（以下、 EC という）とジメチルカーボネート（以下、 DMC という）とを $20:80$ の体積比で混合した溶媒に電解質として1モル/リットルの LiPF_6 を溶解したものを注液した。その際、電解液が封口板底部に配置した酸化物層に接触しないようにした。そして電解液が充分に極板群に吸収された後、電池を封口し完成電池とし、実施例1の電池として20セル作製した。

【0028】（従来例） SrO 酸化物を電池系内に配置しないで、それ以外は実施例1と全く同様に電池を作製し、従来例の電池として20セル作製した。

【0029】（比較例）実施例1と同量の SrO 粉末を封口板の底部に配置するのではなく、予め正極中に混入した状態で電池系内に添加した。この正極中に SrO を添加すること以外は実施例1と全く同様に電池を作製し、比較例の電池として20セル作製した。

【0030】そしてこれら実施例1、従来例および比較例の電池の充放電試験を行った。充電は定電流電圧充電とし、 630 mA の定電流で 4.2 V まで充電し、 4.2 V 到達後は定電圧充電に変換し2時間で充電が終了するようにした。放電は 900 mA の定電流放電を行い放電終止電圧を 2.5 V とした。このような充放電を 20°C の環境下で5サイクル行い、3サイクル目の容量を初期容量とした。そして充電状態の電池を 85°C の恒温槽に15時間放置した。その後 20°C の環境下に戻し電池の導通を測定した。その後、導通のある電池については再び充放電を行い、3サイクル目の容量を放置後の容量とした。電池内圧が約 10 kg/cm^2 を越えると封口板9内に設けられた安全機構が作動し、正極、負極間の導通がなくなることから高温放置によって安全機構が作動した割合を求めた。また、初期容量、放置後の容量の平均値と共に結果を表1に示した。

【0031】

【表1】

電池	初期容量 /mAh	放置後の容量 /mAh	安全機構が 作動した割合
実施例 1 の電池	945	938	0/20
従来例の電池	945	937	15/20
比較例の電池	938	931	14/20

【0032】高温放置後の電池容量については安全機構が作動しなかった電池について測定した。実施例 1 の電池では全セルが高温放置後も導通があり、安全機構が作動していないことを示している。つまり、高温放置時に発生したガスを内部に設けた SrO が吸収したことにより電池内圧が所定の値以下に収まっているものと考えられる。高温放置後の電池容量も 938mAh と大きく、SrO の反応生成物が電池特性に悪影響を与えていないことがわかる。一方、従来例の電池では 15セルが高温放置によって電池内圧の上昇と共に安全機構が作動しており、電池としての機能を失っている。また、比較例の電池もほぼ同様の 14セルが安全機構が作動する結果となった。また、電池容量も幾分小さくなる傾向にあり好ましくない。以上のことから、本発明の効果を達成するためには SrO を正極中に添加、混合することでは目的を達成することができず、電極および電解液とは直接接触しないように電池系内に配置することが重要であることがわかる。

【0033】また、実施例 1 の電池と同様の電池を別に

	添加した酸化物量 / ミリモル	安全機構が作動した割合
電池 A	0.03	9/20
電池 B	0.04	0/20
電池 C	0.06	0/20
電池 D	0.15	0/20
電池 E	0.20	0/20
電池 F	0.25	2/20

【0036】電池 B、電池 C、電池 D、電池 E ではいずれも安全機構は作動しておらず、本発明の効果が得られている。しかしながら、添加量が 0.03 ミリモルと少ない電池 A では約半数のセルの安全機構が作動しており、電池内圧の抑制が不充分であることがわかる。

【0037】一方、添加量が 0.25 ミリモルと最も多い電池 F でも一部安全機構が作動した電池が見られた。これは添加した BaO の体積が大きくなったために電池内の空隙体積が極端に小さくなり、ガス吸収反応よりも電池内圧の上昇速度の方が速くなり安全機構が作動してしまったものと考えられる。これらの結果から、添加する酸化物の量としては正極活物質 1 グラム当たり 0.04 ミリモル～0.20 ミリモルであることが重要であるといえる。

【0038】なお、実施例 1 および実施例 2 において正極活物質に $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を用いたが、 LiNiO_2 を始め Ni の一部を他の元素として Al または Mn または B で置換した固溶体や LiCoO_2 、 LiMn

1Oセル作製し 1A の定電流で過充電試験を行った。いずれの電池も 18 分～20 分後に安全機構が作動し、外部からの電流を遮断した。電池の発火、破裂、白煙などは見られず、電池表面温度は約 50℃ であった。つまり、電池系内に SrO が存在していても過充電時のガス吸収は起こっていないか、あるいはその速度が遅いことが予想され、本発明は過充電時における安全性を損なうものではないことがわかる。

【0034】（実施例 2）実施例 1 の電池において添加する酸化物として SrO の代わりに BaO を用い、その添加量を正極活物質 1 グラムに対して表 2 に示す割合で添加した電池を作製し、それぞれ電池 A、電池 B、電池 C、電池 D、電池 E、電池 F とした。これらの電池を実施例 1 の電池と同様に充放電を行い、充電状態で高温放置した。その後の電池の導通を測定し結果を表 2 に示した。

【0035】

【表 2】

ZnO_4 を用いた場合も同様な効果が得られた。本発明はリチウム含有遷移金属酸化物を正極に用いた非水電解液二次電池に適用可能である。

【0039】また、負極として、メソフェーズ小球体を黒鉛化したものを用いたが、他の炭素材料、例えば人工黒鉛やコークス類、炭素繊維類など、また金属酸化物などリチウムを吸蔵したり放出し得るもの、リチウム合金やリチウム金属を用いた場合など、リチウムを活物質とした非水電解液二次電池に適用できるものである。

【0040】更に、添加する酸化物として SrO あるいは BaO を用いたが、他の酸化物である MgO あるいは CaO を用いた場合も電池容量特性の若干の差はあるものの同様な効果が得られた。

【0041】また、電解液であるが、本実施例では溶媒に EC と DMC の混合溶媒を用いたが、他の溶媒としてプロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの環状カーボネート類、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの鎖状カーボネート類、1, 2-

ジメトキシエタン、２－メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類など公知のものがいずれも単独あるいは混合溶媒として使用可能である。溶質についても LiBF_4 、 LiClO_4 などの公知のものが使用可能である。

【0042】

【発明の効果】 以上のように本発明によれば、電池特性を満足し、且つ、電池が充電状態において高温に放置された場合においても電池内圧の上昇を抑制し電池としての機能を喪失させないという有利な効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本実施例、従来例、比較例で用いた円筒形電池

の断面切欠斜視図

【符号の説明】

- 1 負極板
- 2 負極リード板
- 3 正極板
- 4 正極リード板
- 5 セパレータ
- 6 絶縁板
- 7 電池ケース
- 8 絶縁パッキング
- 9 封口板

【図 1】

